



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 04 341 A1** 2004.08.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 04 341.1**
(22) Anmeldetag: **03.02.2003**
(43) Offenlegungstag: **12.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 63/91**
C08G 63/183

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Scherzer, Dietrich, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Engelmann, Jochen, Dr., 67434 Neustadt, DE;
Yamamoto, Motonori, 68199 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Hydrolysebeständige Polyester**

(57) Zusammenfassung: Verwendung von epoxidierten natürlichen Ölen oder Fettsäureestern oder deren Mischungen (Komponente B) zur Herstellung von hydrolysenbeständigen thermoplastischen Polyesterformmassen (A).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von epoxidierten natürlichen Ölen oder Fettsäureestern oder deren Mischungen (Komponente B) zur Herstellung von hydrolysenbeständigen thermoplastischen Polyesterformmassen (A).

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von epoxidierten natürlichen Ölen oder Fettsäureestern oder deren Mischungen zur Erhöhung der Hydrolysebeständigkeit von Formteilen aus thermoplastischen Polyestern A).

[0003] Darüber hinaus betrifft die Erfindung die gemäß der erfindungsgemäßen Verwendung erhältlichen Formteile jeglicher Art.

[0004] Polyester weisen aufgrund ihrer Eigenschaften wie Beständigkeiten gegenüber zahlreichen Chemikalien auf. Die Hydrolysebeständigkeit ist jedoch nach wie vor verbesserungswürdig, da diese im wesentlichen die Schwindung (Dimensionsstabilität) und die mechanischen Eigenschaften des Bauteils beeinflusst.

[0005] Aus der EP-A 794 974 sind Polycarbodiimide als Hydrolysestabilisatoren bekannt. Neben den wesentlich höheren Kosten ist die Toxizität derartiger Verbindungen bei der Verarbeitung problematisch.

[0006] Epoxidierte Pflanzenöle und Fettsäureester sind als (Co)Stabilisatoren für PVC hinsichtlich Farbe und als Weichmacher bekannt: Gächter/Müller, Kunststoffadditive 3. Ausgabe, S. 317, 318 sowie 399 und 400, Carl Hanser Verlag 1989.

[0007] Aus der US 3 886 105 sind derartige Zusätze für Polyester bekannt, jedoch im Zusammenhang mit thermischen Abbau und Schmelzestabilität der Polymermatrix.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Formmassen und Formteile aus Polyestern zur Verfügung zu stellen, welche bei höheren Gebrauchstemperaturen eingesetzt werden können und gegenüber Hydrolyse weitestgehend stabil sind.

[0009] Demgemäß wurden die eingangs definierten Verwendungen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0010] Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen 29 bis 99,9, bevorzugt 40 bis 95,5 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

[0011] Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

[0012] Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

[0013] Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

[0014] Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

[0015] Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol %, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

[0016] Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

[0017] Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

[0018] Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

[0019] Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

[0020] Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyestern, welche verschieden von PBT sind, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET). Der Anteil z.B. des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, be-

zogen auf 100 Gew.-% A).

[0021] Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

[0022] Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrräder bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

[0023] Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

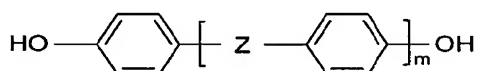
[0024] Sowohl granuliert als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

[0025] Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise < 0,2 %, insbesondere < 0,05 %.

[0026] Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

[0027] Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

[0028] Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

[0029] Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

Di-(hydroxyphenyl)ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

[0030] Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan

α,α'-Di-(4'-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und

2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan

2,2-Di-(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,

1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,

3,4'-Dihydroxybenzophenon,

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und

2,2-Di-(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

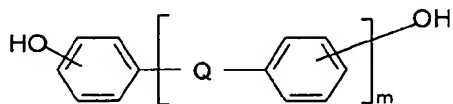
oder deren Mischungen bevorzugt.

[0031] Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen

Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

[0032] Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

[0033] Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel



worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

[0034] Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

[0035] Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

[0036] Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

[0037] Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

[0038] Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.

[0039] Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

[0040] Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

[0041] Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

[0042] Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

[0043] Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyester carbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

[0044] Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

[0045] Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

[0046] Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen verwendbaren Formmassen 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 7 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% epoxidierte natürliche Öle oder Fettsäureester oder deren Mischungen.

[0047] Bevorzugt werden als Komponente B) solche epoxidierten Verbindungen eingesetzt, deren Epoxidgruppen nicht terminal gebunden sind (sogenannte „interne“ in der Kohlenwasserstoffkette befindliche Epoxidgruppen).

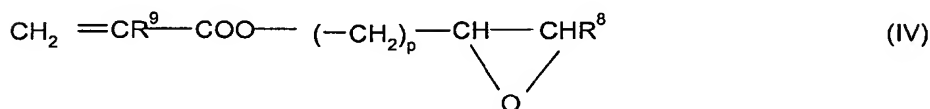
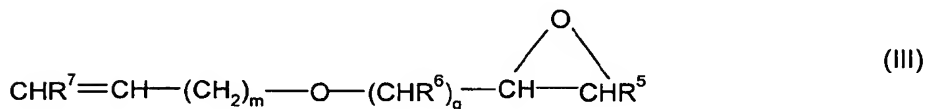
- [0048] Der Gehalt an Epoxidgruppen beträgt vorzugsweise von 1 bis 20, bevorzugt von 4 bis 15 und insbesondere von 6 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Komponente B).
- [0049] Bevorzugte natürliche Öle sind Olivenöl, Leinöl, Palmöl, Erdnussöl, Kokosnussöl, Tungöl, Rüböl, Ricinusöl, Lebertran oder deren Mischungen, wobei Sojabohnenöl besonders bevorzugt ist.
- [0050] Das Molekulargewicht derartiger Öle beträgt vorzugsweise von 500 bis 1000, insbesondere von 600 bis 900. Derartige Lein- oder Sojabohnenöle sind Gemische von Trifettsäureglyzeriden, wobei der C₁₈-Carbonsäureanteil überwiegt.
- [0051] Die epoxidierten Fettsäureester sind im allgemeinen aus diesen natürlichen Ölen herstellbar, nach dem Fachmann geläufigen Methoden.
- [0052] Bevorzugt werden Ester gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen eingesetzt.
- [0053] Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen, Linolsäure, Linolensäure und Eleostearinsäure, Ölsäure genannt).
- [0054] Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, Myricylalkohol, Cetylalkohol, wobei Glycerin bevorzugt ist.
- [0055] Es können auch Mischungen verschiedener Ester und/oder Öle eingesetzt werden.
- [0056] Bevorzugt enthält die Komponente B) ungesättigte Fettsäureanteile, entsprechend einer Iodzahl (gemäß DIN 53995) von 130 bis 180 und insbesondere von 120 bis 200 mg Jod pro Gramm Substanz.
- [0057] Die Einführung der Epoxidfunktion in die vorstehend genannten Öle oder/und Ester erfolgt über Reaktion dieser mit epoxidierenden Agentien z.B. Persäuren wie Peressigsäure. Derartige Umsetzungen sind dem Fachmann bekannt, weshalb sich weitere Angaben hierzu erübrigen.
- [0058] Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen verwendbaren Formmassen 0 bis 70, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.
- [0059] Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, insbesondere 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten. Diese sind unterschiedlich zu B), da keine Epoxidfunktionen enthalten sind.
- [0060] Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.
- [0061] Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.
- [0062] Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminoheptyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.
- [0063] Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amidin in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist. Insbesondere vorteilhaft ist die Zugabe dieser Komponente C) in Mengen von 0,1 bis 0,8, insbesondere von 0,5 bis 0,7 Gew.-%, bezogen auf A) bei Erreichen von mindestens 80 % der gewünschten Endviskosität der Komponente A) sowie anschließender Kompoundierung mit den übrigen Komponenten B) bis C).
- [0064] Weitere Zusatzstoffe C) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).
- [0065] Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
- [0066] Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.
- [0067] Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomeren vorgestellt.
- [0068] Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.
- [0069] EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während

EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

[0070] Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-2-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

[0071] EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

[0072] Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut:



wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0073] Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allyl-glycidylether und Vinylglycidylether.

[0074] Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

[0075] Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

[0076] Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

[0077] Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i-bzw. t-Butylester.

[0078] Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

[0079] Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

[0080] Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

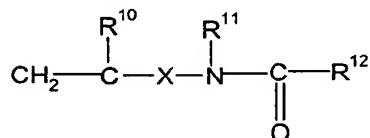
[0081] Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

[0082] Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

[0083] Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0 °C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

[0084] Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20 °C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

[0085] In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

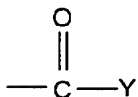
R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,

R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R¹² Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³

R¹³ eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder



Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

[0086] Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

[0087] Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

[0088] Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzen wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

[0089] Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in

denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfpfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfpfgrundlage verknüpft.

[0090] Beispiele für solche pfpfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfpfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

[0091] Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

[0092] Anstelle von Pfpfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

[0093] Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfpfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

[0094] Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

[0095] Silikonkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

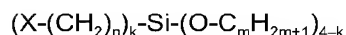
[0096] Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

[0097] Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe C) seien Kohlenstoffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% eingesetzt werden.

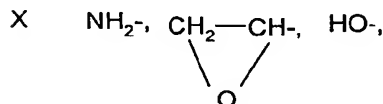
[0098] Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

[0099] Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

[0100] Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis

[0101] Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

[0102] Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

[0103] Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

[0104] Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt

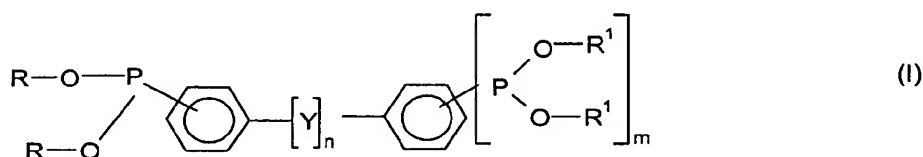
von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

[0105] Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

[0106] Als Komponente C) können die erfindungsgemäß verwendbaren thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, weitere Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher, Flammenschutzmittel usw. enthalten.

[0107] Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

[0108] Geeignete Stabilisatoren sind vorzugsweise organische Phosphonite C) der allgemeinen Formel I



worin

m 0 oder 1,

n 0 oder 1,

y eine Sauerstoff-, Schwefel- oder 1,4-Phenylen-Brücke oder ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^2)-$; alle R-O- und R¹-O-Gruppen unabhängig voneinander, den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols der bis zu drei Hydroxylgruppen enthalten sein kann, wobei jedoch die Hydroxylgruppen nicht so angeordnet sind, daß sie Teile eines Phosphor-enthaltenden Ringes sein können (als monovalente R-O-Gruppen bezeichnet),

oder je zwei an ein Phosphoratom gebundene R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen, jeweils unabhängig voneinander zusammen den Rest eines aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkohols mit insgesamt bis zu drei Hydroxylgruppen (als bivalente R-O-, bzw. R¹-O-Gruppen bezeichnet),

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel COOR³ und

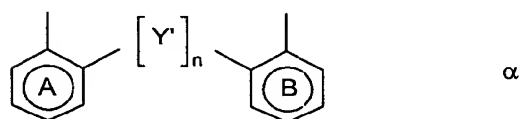
R³ C₁₋₈-Alkyl bedeuten.

[0109] Bevorzugt ist mindestens eine R-O und mindestens R¹-O-Gruppe, ein Phenolrest, welcher in 2-Stellung eine sterisch gehinderte Gruppe, insbesondere t-Butylreste, trägt.

[0110] Besonders bevorzugt ist Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-biphenylen-diphosphonit, welches als Irgaphos® PEPQ der Firma Ciba Geigy AG im Handel erhältlich ist.

[0111] Wenn R-O- und R¹-O- divalente Reste sind, leiten sie sich vorzugsweise von zwei oder dreiwertigen Alkoholen ab.

[0112] Vorzugsweise bedeutet R gleich R¹ und dieses ist Alkyl, Aralkyl (vorzugsweise gegebenenfalls subst. Phenyl oder Phenylen), Aryl (vorzugsweise gegebenenfalls subst. Phenyl) oder eine Gruppe der Formel a



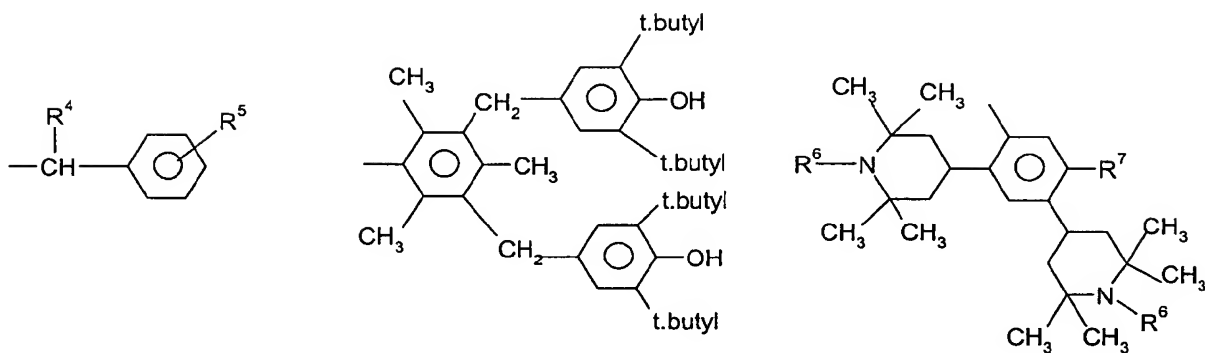
worin die Kerne A und B weitere Substituenten tragen können und Y' eine Sauerstoff- oder Schwefelbrücke oder ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}(\text{R}^3)-$,

R² Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder eine Gruppe der Formel -COOR³ und

R³ C₁₋₈-Alkyl und

n 0 oder 1 bedeuten (als divalentes R' bezeichnet).

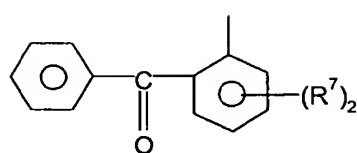
[0113] Besonders bevorzugte Reste R sind die Reste R'', wobei dieses C₁₋₂₂-Alkyl, Phenyl, das 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Cyan C₁₋₂₂-Alkyl, C₁₋₂₂-Alkoxy, Benzyl, Phenyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidyl-4-, Hydroxy, C₁₋₈-Alkyl-phenyl, Carboxyl, -C(CH₃)₂-C₆H₅, -COO-C₁₋₂₂-Alkyl, CH₂CH₁₂-COOH, -CH₂CH₂COO-, C₁₋₂₂-Alkyl oder -CH₂-S-C₁₋₂₂-Alkyl tragen kann; oder eine Gruppe der Formel i bis vii.



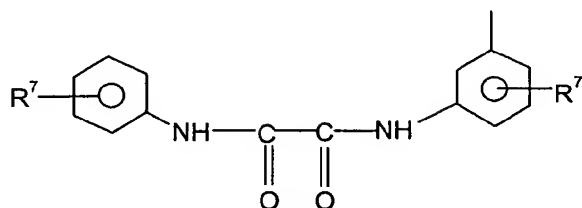
(i)

(ii)

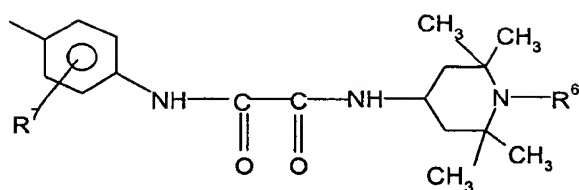
(iii)



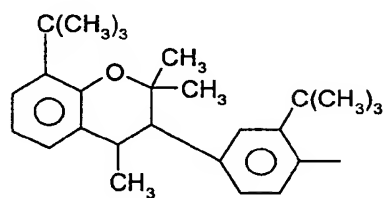
(iv)



(v)

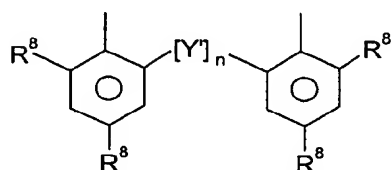


(vi)



(vii)

oder zwei R" gemeinsam eine Gruppe der Formel viii



(viii)

bedeuten, wobei

R⁸ Wasserstoff oder C₁₋₂₂-Alkyl,

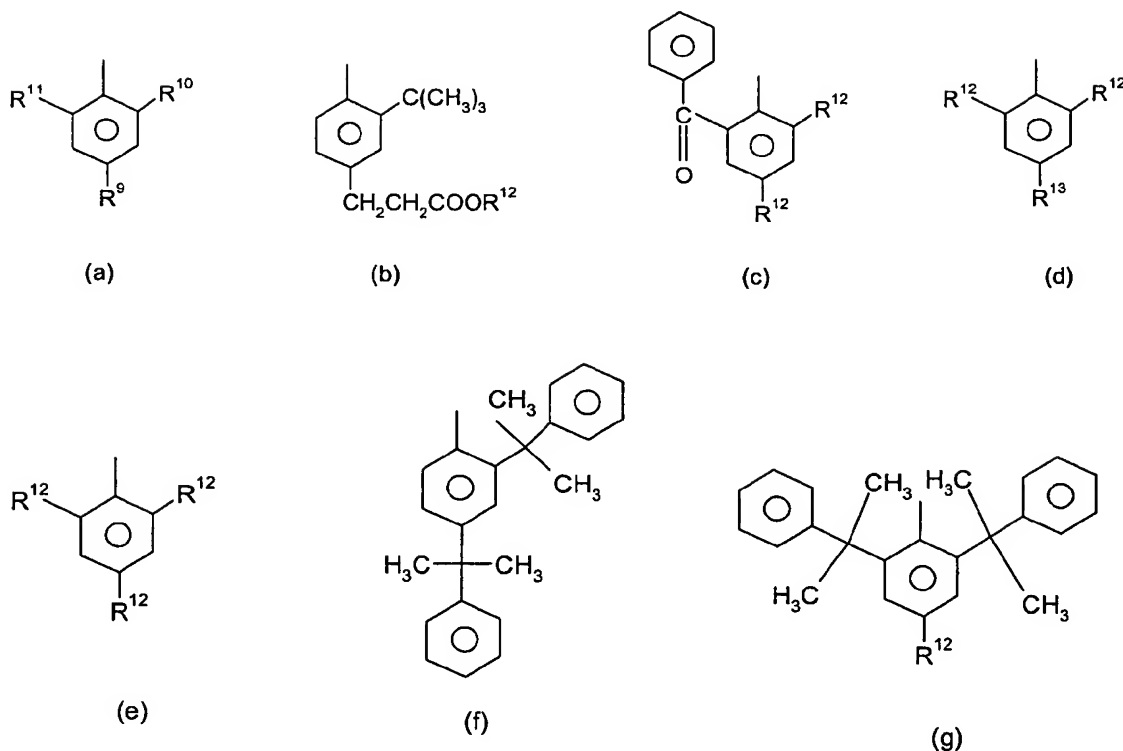
R⁶ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl oder -CO-C₁₋₈-Alkyl,

R⁴ Wasserstoff oder C₁₋₂₂-Alkyl, R⁵ Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, C₁₋₂₂-Alkoxy, Benzyl, Cyan, Phenyl, Hydroxyl, C₁₋₈-Alkylphenyl, C₁₋₂₂-Alkoxy-carbonyl, C₁₋₂₂-Alkoxy-carbonyl-ethyl, Carboxyethyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4- oder eine Gruppe der Formel -CH₂-S-C₁₋₂₂-Alkyl oder -C(CH₃)₂-C₆H₅ und

R⁷ Wasserstoff, C₁₋₂₂-Alkyl, Hydroxy oder Alkoxy bedeuten und

Y' und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0114] Insbesondere bevorzugt als Reste R sind die Reste R", die eine der Formeln a bis g



entsprechen, worin

R^9 Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, C_{1-8} -Alkoxy, Phenyl, C_{1-8} -Alkylphenyl oder Phenyl- C_{1-8} -Alkylphenyl oder Phenyl- C_{1-4} -alkyl,

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander, Wasserstoff, C_{1-22} -Alkyl, Phenyl oder C_{1-8} -Alkylphenyl,

R^{12} Wasserstoff oder C_{1-8} -Alkyl und

R^{13} Cyan, Carboxyl oder C_{1-8} -Alkoxy-carbonyl bedeuten.

[0115] Unter den Gruppen der Formel a sind 2-tert.-Butylphenyl, 2-Phenylphenyl, 2-(1',1'-Dimethyl-propyl)-phenyl, 2-Cyclohexylphenyl, 2-tert.-Butyl-4-methylphenyl, 2,4-Di-tert.-amylphenyl, 2,4-Di-tert.-butylphenyl, 2,4-Di-phenylphenyl, 2,4-Di-tert.-octylphenyl, 2-tert.-Butyl-4-phenylphenyl, 2,4-Bis-(1',1'-dimethylpropyl)-phenyl, 2-(1'-Phenyl-1'-methylethyl)-phenyl, 2,4-Bis-(1'-Phenyl-1'-methylethyl)-phenyl und 2,4-Di-tert.-butyl-6-methylphenyl bevorzugt.

[0116] Verfahren zur Herstellung der Phosphonite C) sind der DE-A 40 01 397 zu entnehmen, welche in Mengen von 0,001 bis 5, vorzugsweise von 0,01 bis 3 Gew.-% in den Formmassen enthalten sein können. Als weitere phosphorhaltige Stabilisatoren in den vorstehend genannten Mengen seien anorganische Verbindungen der Phosphorsäure genannt, wobei Erdalkali- und Alkalimetalle bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind Zinkphosphat oder Zinkdihydrogenphosphat.

[0117] Es können anorganische Pigmente, wie Ultramarinblau, Eisenoxid, Zinksulfid, Titandioxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

[0118] Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

[0119] Weitere Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) bzw. deren Salze mit (Erd)alkalimetallen, vorzugsweise Ca-Montanat und/oder Natriummontanat) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

[0120] Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

[0121] Die erfindungsgemäß verwendbaren thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

[0122] Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis C) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

[0123] Die erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen zeichnen sich durch eine wesentlich verbesserte Hydrolysebeständigkeit aus.

[0124] Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formteilen jeglicher Art, die eine erhöhte Hydrolysebeständigkeit aufweisen. Diese Anwendungen sind insbesondere Borsten für Zahnbürsten, Papiersieb- gewebe, mit Heißdampf sterilisierbare Folien und Formteile, Rohre, Formteile und Profile für den Kfz-Bereich, die erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit ausgesetzt sind sowie Polyesterformmassen zur Beschichtung von Papier und Karton, zur Herstellung von Folien, Profilen und Rohren und Polyesterformmassen zur Herstellung von technischen Funktionsteilen durch Spritzguss beispielsweise Kfz-Bauteile, Teile für die Elektroindustrie und Teile mit hoher Wärme- und Hydrolysebeständigkeit sowie Kfz-Außenteile wie Stoßfänger und Spoiler, Benzin- und ölbeständige technische Bauteile mit guter Lackierbarkeit, Gehäuse und Schalterabdeckungen, Steckerverbindungen, Schalter, Motorengehäuse, Scheinwerferteile sowie elektrische Bauteile wie Mikro- schalter, Kondensatorbecher, Schalterteile, Schutzschaltergehäuse, Platinen.

Beispiele

[0125] Komponente A₁: Polybutylenterephthalat (PBT) mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 25 mval/kg (VZ gemessen in 0.5 gew.%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1-Mischung bei 35°C gemäß ISO 1628), enthaltend 0,65 Gew.-%, bezogen auf A¹, Pentaerythrittristearat (Komponente C₁).

Komponente A₂: PBT mit einer VZ von 107 ml/g (ohne Komponente F1)

Komponente B₁: epoxidiertes Sojabohnenöl (Epoxidgehalt: ca. 8 Gew.-%) (Edenol® D81 der Firma Cognis GmbH)

Komponente B₂: epoxidiertes Sojabohnenöl (Epoxidgehalt: ca. 8 Gew.-%) (Merginat® ESB der Firma Harburger Fettchemie Brinkmann & Mergell GmbH)

Komponente B₃: epoxidiertes Leinöl (Epoxidgehalt: ca. 9 Gew.-%) (Merginat® ELO der Firma Harburger Fettchemie Brinkmann & Mergell GmbH)

Komponente B₄: zum Vergleich gemäß EP 794 974 Carbodiimid auf Basis von 1,3 Bis(1-isocyanato-1-methyl)benzol in Polyethylenterephthalat (Stabaxol® MBPET 5010 der Firma Rheinchemie GmbH)

Gewichtsverhältnis: PCDI : PET 15 % : 85 %

Komponente C₂: Schnittglasfasern mit einer mittleren Länge von 4 mm (epoxysilanisierte Schlichte)

Komponente C₃: Talkum

Herstellung der Formmassen

[0126] Die Komponenten A) bis C) wurden in den in der Tabelle angegebenen Mengenverhältnissen auf einem Extruder bei 260°C gemischt, homogenisiert, granuliert und getrocknet.

[0127] Probekörper Charpy: 80 × 10 × 4 mm³, Zugversuch: Schalterstab nach DIN Der E-Modul, Bruchdehnung wurde gemäß ISO 527-2, Charpy gemäß ISO 179/1eU bestimmt.

[0128] Die Bestimmung des Schmelzindex erfolgte durch MVR-Messung bei 275°C bzw. 250°C/2,16 kg Belastung.

[0129] Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

Komponenten [Gew %]	Ver- gleich 1	Ver- gleich 2	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4	Bei- spiel 5	Bei- spiel 6	Bei- spiel 7	Ver- gleich 8	Bei- spiel 9
A ₁	69,9	59,9	68,9	67,9	64,9	67,9	68,9	-	-
A ₂	-	-	-	-	-	-	-	70	68
B ₁	-	-	1	2	5	-	-	-	2
B ₂	-	-	-	-	-	2	-	-	-
B ₃	-	-	-	-	-	-	1	-	-
B ₄	-	10	-	-	-	-	-	-	-
C ₂	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
Werte unge- lagert									
VZ	112	153	118	111	111	116	110	116	114
MVR (275, 2,16 kg	19,6	6,8	14,9	14,7	21,5	14,3	13,4	17,9	15,3
Spannung bei Bruch (N/mm ²)	140	130	133	130	111	133	131	143	136
Dehnung bei Bruch (%)	3	3	3	3	4	3	3	3	3
E-Modul (Nmm)	9822	9775	9401	9296	8084	9389	9131	9682	9334
Charpy-Schlag- zähigkeit bei 23°C (kJ/m ²)	72	71	71	73	64	71	73	75	74
Werte 4 Tage gelagert 110°C, 100 % LF									
Spannung bei Bruch (N/mm)	97	78	116	114	102	117	115	96	116
Dehnung bei Bruch (%)	2	1	2	2	3	3	3	2	2
E-Modul (Nmm)	9208	9166	8640	8634	7611	8694	8440	9175	8711
Charpy- Schlagzähigkeit bei 23°C (kJ/m ²)	17	16	38	39	40	35	39	18	41
Werte 8 Tage									

gelagert 110°C, 100 % LF									
Spannung bei Bruch (N/mm)	34	66	73	83	98	84	87	33	81
Dehnung bei Bruch (%)	1	2	1	1	2	1	1	2	1
E-Modul (Nmm)	7524	8918	8669	8691	7627	8712	8465	6970	8594
Charpy- Schlagzähigkeit bei 23°C (kJ/m ²)	4	17	15	17,3	32,9	14	16	5	18,4

Patentansprüche

1. Verwendung von epoxidierten natürlichen Ölen oder Fettsäureestern oder deren Mischungen (Komponente B) zur Herstellung von hydrolysebeständigen thermoplastischen Polyesterformmassen (A).
2. Verwendung von epoxidierten natürlichen Ölen oder Fettsäureestern oder deren Mischungen zur Erhöhung der Hydrolysebeständigkeit von Formteilen aus thermoplastischen Polyestern A).
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% an Epoxidgruppen aufweisen.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Epoxidgruppen der Komponente B) nicht terminal gebunden sind.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Polyesterformmassen noch bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf die Formmassen aus A) bis C), weiterer Zusatzstoffe (C) enthalten können.
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Menge der Komponente B) 0,01 bis 10 Gew.-% bezogen auf A) bis C) beträgt.
7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Komponente A) aus epoxidiertem Olivenöl, Leinöl, Sojabohnenöl, Palmöl, Erdnussöl, Kokosnußöl, Tungöl, Lebertran oder deren Mischungen aufgebaut ist.
8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die epoxidierten Fettsäureester B) aus gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen mit 2 bis 40 C-Atomen aufgebaut sind.
9. Hydrolysebeständige Formkörper, Fasern und Folien erhältlich gemäß den Verwendungsansprüchen 1 bis 8.
10. Spritzgussformkörper, beschichtete Formkörper, Formkörper für elektrische und elektronische Verwendung, KFZ-Bauteile, erhältlich gemäß den Verwendungsansprüchen 1 bis 8.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen